

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年10月17日 (17.10.2002)

PCT

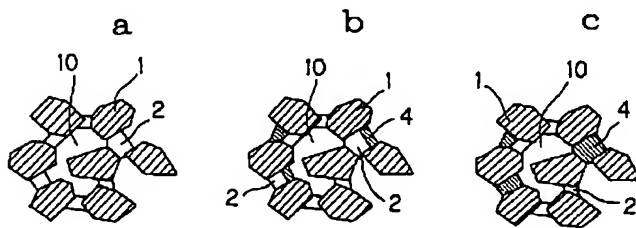
(10) 国際公開番号
WO 02/081406 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 38/00, 35/56 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02970
- (22) 国際出願日: 2002年3月27日 (27.03.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富田 崇弘 (TOMITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 田淵 雄一郎 (TABUCHI, Yuichiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 原田 節 (HARADA, Takashi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-102008 2001年3月30日 (30.03.2001) JP
特願2002-061989 2002年3月7日 (07.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE BASED POROUS ARTICLE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 炭化珪素質多孔体及びその製造方法



of metallic silicon (1) with four or more of silicon carbide particles (1). The silicon carbide based porous article can be prepared through the sintering at a relatively low firing temperature, and therefore can be prepared at a reduced cost with an improved yield, and thus can be made available to users at a lower price.

(57) 要約:

骨材となる炭化珪素粒子 (1) と、金属珪素 (2) とを含む炭化珪素質多孔体である。炭化珪素質多孔体の平均気孔径が、炭化珪素粒子 (1) の平均粒子径の 0.25 倍以上であるか、炭化珪素粒子 (1) と金属珪素 (2) との接触角が鋭角であるか、または、一の金属珪素 (2) に対して、四以上の炭化珪素粒子 (1) が接触することにより形成された多数の二次組織粒子が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されている。この炭化珪素質多孔体は、製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。



(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

炭化珪素質多孔体及びその製造方法

技術分野

本発明は、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等を使用される炭化珪素質多孔体、及びその製造方法に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルター、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハニカム構造体が広く使用されている。また、このようなハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素（SiC）粒子のような耐火性粒子を使用することが知られている。

具体的な関連技術として、例えば特開平6-182228号公報には、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

また、特開平10-310474号公報には、所定量のCa又はCa化合物を含有し、高温アルカリガス雰囲気耐久性を示すSiC-Si複合セラミックス材が開示されている。

前記特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、且つ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留まりが低下するという問題があった。

また、特開平10-310474号公報に示されるSiC-Si複合セラミッ

クス材を製造するにあたって、 $1800\sim 2000^{\circ}\text{C}$ といった高温で焼成する必要がある。更に、このSiC-Si複合セラミックス材は、主にくづば等の焼成容器として用いられる緻密な材料であるために、多孔質フィルター用の材料としては採用することはできない。

上記問題点を解消すべく、本発明者らは特願2001-32699明細書において、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素を含む多孔質ハニカム構造体、及びその製造方法を提示している。当該出願においては、比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、十分に多孔質かつ高比表面積であるハニカム構造体が提示されている。

ただし、特願2001-32699明細書において示された製造方法であっても、場合によっては問題を生ずることも想定される。図4は、従来の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1上に金属珪素2が接触し、両者の表面が酸化皮膜3により覆われた状態を示している。なお、ここでいう酸化皮膜3とは SiO_2 等である。前記製造方法に従って焼成を行うと、熔融した金属珪素2と炭化珪素粒子1との濡れ性が良好ではない場合があり、得られる炭化珪素質多孔体においては、炭化珪素粒子1上の酸化皮膜3と金属珪素2上の酸化皮膜3との接触角 θ は鈍角となっている。即ち、金属珪素2が炭化珪素粒子1に対してはじかれたような組織構造を有しており、両者の接触面積が小さくなっている場合がある。

このように、前述の接触面積が小さくなっている場合には、炭化珪素質多孔体自体の強度が低下してしまい、また、熱伝導のパスも細いために熱伝導率も低下してしまうといった問題が生ずることが想定される。

一方、製造される炭化珪素質多孔体の気孔径は、骨材である炭化珪素粒子の粒子径に依存する。即ち、気孔径が大きい炭化珪素質多孔体を得るためには、より大きな粒子径を有する炭化珪素粒子を使用することが一般的である。しかし、粒子径の大きい炭化珪素粒子を用いると、成形が困難となる場合がある。また、ハニカム形状等に押出成形する場合においては、成形用の口金の磨耗も顕著となるために、製造コスト増加等の問題が生ずる恐れもある。即ち、炭化珪素粒子の粒

子径を選択することによって、炭化珪素質多孔体の気孔率を制御し、気孔径を大径化する方法には、技術的、製造コスト的な限界がある。

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、安価に製造できるとともに高気孔率、高熱伝導率であり、且つ、強度向上のなされた炭化珪素質多孔体とその製造方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素質多孔体の平均気孔径が、該炭化珪素粒子の平均粒子径の0.25倍以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

一方、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素粒子と該金属珪素との接触角が鋭角であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

また、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、一の該金属珪素に対して、四以上の該炭化珪素粒子が接触することにより形成された多数の二次組織粒子が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されていることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。なお、本発明においては、一の二次組織粒子に含まれる炭化珪素粒子の個数が、炭化珪素質多孔体に含まれる炭化珪素粒子の個数の30%以上であることが好ましい。

更に、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素粒子と該金属珪素との界面面積が、該界面面積と、該金属珪素の表面積とを合わせた面積の50%以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

本発明においては、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面又は周辺に、非晶質又は結晶質の珪酸塩化合物相を有することが好ましく、炭化珪素粒子どうしが

、金属珪素及び／又は珪酸塩化合物相により結合していることが好ましい。また、珪酸塩化合物相は、珪素以外の一種以上の金属元素と二酸化珪素とを含むものであり、一種以上の金属元素と二酸化珪素との共融点が $1200\sim1600^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、更に、一種以上の金属元素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が $0.1\sim10$ 質量％であることが好ましい。

更に、本発明においては、一種以上の金属元素のうち、少なくとも一種がアルカリ土類金属元素であることが好ましく、一種以上の金属元素として、アルカリ土類金属元素以外の金属元素を更に含有することが好ましい。また、アルカリ土類金属元素がカルシウム、及び／又はストロンチウムであることが好ましい。なお、本発明においては、金属珪素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が $5\sim50$ 質量％であることが好ましい。

また、本発明によれば、上記いずれかの炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体が提供される。

一方、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、減圧雰囲気下で本焼成することとを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、水素を含有する還元雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属元素又は該金属元素を含む化合物、金属珪素、及び、有機バインダーを添加し、混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、非酸化雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

本発明においては、二酸化珪素との共融点が $1200\sim1600^{\circ}\text{C}$ である金属元素を用いることが好ましく、また、金属元素としてアルカリ土類金属元素を用

いることが好ましい。更には、アルカリ土類金属元素としてカルシウム、及び／又はストロンチウムを用いることが好ましく、金属元素を含む化合物としてフッ化物、炭化物、塩化物、珪化物、炭酸塩、水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。なお、無機酸塩として珪酸塩を用いることが好ましい。

本発明においては、坯土をハニカム形状に成形することが好ましく、1300～1600℃の温度範囲で本焼成することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の一例を説明する模式図である。

図2は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の別の例を説明する模式図である。

図3は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の更に別の例を説明する模式図である。

図4は、従来の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の一例を説明する模式図である。

図5は、実施例1において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

図6は、実施例2において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

図7は、実施例3において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

図8は、比較例1において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

図9(a)～(c)は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造を説明する模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明の炭化珪素質多孔体は、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含んでいるので、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることができる。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用したことにより、高い熱伝導率を有するので、例えばDPF（ディーゼル パティキュレート フィルター）に使用した場合において、フィルター再生のために堆積したパティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な温度上昇が生じない。

また、本発明の炭化珪素質多孔体は、その平均気孔径（以下、単に「気孔径」と記す。）が、当該炭化珪素質多孔体の構成要素の一つである炭化珪素粒子の平均粒子径（以下、単に「粒子径」と記す。）の0.25倍以上であることが必要であり、0.40倍以上であることが好ましく、0.50倍以上であることが更に好ましい。気孔径の大きさを当該数値に規定することにより、より高気孔率、高熱伝導率等の特性を有する炭化珪素質多孔体とすることが可能である。

なお、気孔径が炭化珪素粒子の粒子径の0.25倍未満である場合、ある程度大きな気孔径を得ようとする、用いる炭化珪素粒子の粒径が大きくなるため、成形性が不良となることがある。例えば、ハニカム形状等に押出成形する際に用いる口金の磨耗が顕著となることがあるために好ましくない。

ここで、本発明においては、前記数値の上限は特に限定されるものではなく、同一サイズの気孔径であれば、炭化珪素粒子の粒子径は小さいほど好ましい。ただし、実質的な製造条件等を考慮すれば、概ね5.0倍未満であれば良い。なお、前述のような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

本発明の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鋭角であ

ることを特徴としている。図1は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の一例を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1上に金属珪素2が接触した状態を示している。即ち、本発明の炭化珪素質多孔体においては、炭化珪素粒子1と金属珪素2との接触角 θ が鋭角であり、溶融した金属珪素2と炭化珪素粒子1との濡れ性が改善されている。従って、本発明の炭化珪素質多孔体は、両者の接触面積が大きくなっているために、より高強度、高熱伝導率等の特性を有する。なお、このような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

ここで「接触角」とは、通常、固体と液体との接触によって形成される角度を示すために用いられている語であるが、本発明においては、どちらも固体である場合に用いるものとする。即ち、炭化珪素粒子と金属珪素との接触点で金属珪素に引いた接線と、炭化珪素粒子の表面のなす角度のうち、金属珪素を含む角度 θ のことを「接触角」というものとする。なお、図4に示すような従来の炭化珪素質多孔体の微細構造の場合には、炭化珪素粒子1上の酸化皮膜3と、金属珪素2上の酸化皮膜3との接触点で、金属珪素に引いた接線と、炭化珪素粒子1上の酸化皮膜3表面のなす角度のうち、金属珪素を含む角度 θ のことを「接触角」というものとする。

本発明の炭化珪素質多孔体は、一の金属珪素に対して、四以上の炭化珪素粒子が接触することにより形成された多数の二次組織粒子（以下、「ドメイン」と記す。）が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されていることを特徴としている。即ち、ドメイン同士が相互に連結して多孔質構造を形成するために結合部分が太くなり、高強度、高熱伝導率等の特性を有する。

また、例えばDPFに使用した場合においても局所的な温度上昇が生じ難く、耐熱衝撃性にも優れている。また、ドメイン同士の間隙によって気孔が形成されるために、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鈍角である場合に比して気孔が大径化されており、フィルターとして使用するに際して圧力損失を低くすることができる。

更に、本発明において気孔径はドメインの大きさに依存する。即ち、用いる炭

化珪素粒子の粒子径によって気孔径を制御する必要がなく、比較的小さな粒子径を有する炭化珪素粒子を使用しても、気孔を大径化することが可能である。従って、ハニカム形状等に押出成形する場合であっても、成形性が良好であり、口金の磨耗等の不具合も抑制されるために、製造歩留まりの向上や設備コストの低減が可能である。なお、前述のような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

更に、本発明においては、一の二次組織粒子に含まれる炭化珪素粒子の個数が、炭化珪素質多孔体に含まれる炭化珪素粒子の個数の30%以上であることが好ましい。30%未満である場合には、炭化珪素粒子と金属珪素との接触面積の拡大効果が不十分であり、強度や熱伝導率等の顕著な向上が認められないために好ましくない。

なお、より高气孔率、高熱伝導率等の特性が付与されるためには、35%以上であることが更に好ましく、40%以上であることが特に好ましい。また、本発明においては前記数値の上限は特に限定されるものではなく、全ての炭化珪素粒子が二次組織粒子に含まれることが好ましい。ただし、実質的な製造条件等を考慮すれば、概ね90%未満であれば良い。

一方、本発明によれば、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積が、界面面積と金属珪素の表面積とを合わせた面積の50%以上である必要があり、65%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましい。界面面積を当該数値割合に規定することにより、より高气孔率、高熱伝導率等の特性を有する炭化珪素質多孔体とすることが可能である。なお、前記数値が50%未満である場合には、炭化珪素粒子と金属珪素との接触面積の拡大効果が不十分であり、強度や熱伝導率等の顕著な向上が認められないために好ましくない。

ここで、本発明においては、前記数値の上限は特に限定されるものではなく、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積が、界面面積と金属珪素の表面積とを合わせた面積の95%以上であることが好ましい。ただし、実質的な製造条件等を考慮すれば、概ね90%未満であれば良い。なお、前述のような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

なお、本発明でいう、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積と金属珪素の表面積を合わせた面積に対する、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積の割合（以下、単に「界面面積の割合」という。）は、以下の方法によって算出する。まず、対象となる炭化珪素質多孔体を樹脂に埋め込み、研磨して、内部断面を得る。これを走査型電子顕微鏡により観察し、その観察写真の画像解析を行う。得られた解析写真をもとにして、炭化珪素粒子と金属珪素との界面曲線と、金属珪素表面の曲線の長さを測定し、界面曲線の長さ、金属珪素表面の曲線の長さとの和に対する、界面曲線の長さの割合を、界面面積の割合とする。

本発明においては、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面又は周辺に、非晶質又は結晶質の珪酸塩化合物相を有することが好ましい。図2は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の別の例を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1と金属珪素2の表面が、珪酸塩化合物相4により被覆された状態を示している。添加した金属元素の作用により、炭化珪素および金属元素表面の酸化膜は濡れ性に悪影響を及ぼさないような珪酸塩化合物相4を生成する。その結果、珪酸塩化合物相4は炭化珪素粒子1と金属珪素2との濡れ性を改善する効果を示すために、両者の接触面積が拡大される。なお、珪酸塩化合物相4の含有量が増加するに従い、炭化珪素質多孔体の熱伝導率は低下する。即ち、本発明の炭化珪素質多孔体は、珪酸塩化合物相の含有量により所望の熱伝導率を示すものであり、この含有量は適宜調整可能である。従って、本発明の炭化珪素質多孔体は、より高気孔率、高強度であるとともに、その熱伝導率をはじめとする熱的特性が任意に調整され得るものである。

本発明においては、炭化珪素粒子どうしが、金属珪素及び／又は珪酸塩化合物相により結合していることが好ましい。図9（a）～（c）は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2や珪酸塩化合物相4によって相互に結合し、気孔10を形成した状態を示している。即ち、本実施形態の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2により結合している状態（図9（a））、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2、又は金属珪素2と珪酸塩化合物相4により結合している状態（図9（b））

）、炭化珪素粒子 1 どうしが金属珪素 2、炭化珪素粒子 1 と珪酸塩化合物相 4、珪酸塩化合物相 4 により結合している状態（図 9（c））のいずれの状態であってもよい。これらのような微細構造とすることにより、本発明の炭化珪素質多孔体は高気孔率、高強度であるとともに、その熱伝導率をはじめとする熱的特性が任意に調整され得る。なお、図 9（a）～（c）において示した微細構造は例示であって、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、例えば、炭化珪素粒子どうしが結合しておらず、単独の炭化珪素粒子に金属珪素及び／又は珪酸塩化合物相が付着した状態の箇所が部分的に含まれていてもよい。

更に、本発明においては、珪酸塩化合物相、珪素以外の一種以上の金属元素と二酸化珪素とを含むものであり、一種以上の金属元素と二酸化珪素との共融点が $1200 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ であることが、より効果的な濡れ性改善を図るために好ましい。 1200°C 未満である場合には、 $\text{MO} - (\text{M}_1\text{O} - , \text{M}_2\text{O} - , \dots) \text{SiO}_2$ 系（ M 、 M_1 、 M_2 、 \dots は一種以上の金属元素を示す。）の融液が金属珪素が溶融する焼成温度付近で残存せず、焼成時に前述の濡れ性の改善、及び接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。一方、 1600°C 超である場合には、焼成時に MO （ M_1O 、 M_2O 、 \dots ）と SiO_2 との反応が十分に進まず、前述の濡れ性の改善、及び、接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。

また、本発明においては、前述の一種以上の金属元素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が $0.1 \sim 10$ 質量％であることが好ましく、 $0.2 \sim 7$ 質量％であることが更に好ましく、 $0.3 \sim 5$ 質量％であることが特に好ましい。一種以上の金属元素の含有率を前記数値範囲とすることにより、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が改善されるという効果を示すこととなる。なお、 0.1 質量％未満である場合には、金属元素の効果が発揮されず、また、 10 質量％超である場合には、生成する珪酸塩化合物相の量が多くなりすぎであり、熱膨張率が著しく増大する場合もあるために好ましくない。

本発明においては、前記一種以上の金属元素のうち、少なくとも一種がアルカリ土類金属元素であることが好ましく、一種以上の金属元素として、アルカリ土類金属元素以外の金属元素を更に含有することが好ましい。このことにより、炭

化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が効果的に改善され、より、高気孔率である等の特性を有する炭化珪素質多孔体とすることが可能である。

なお、アルカリ土類金属元素以外の金属元素としては、アルカリ土類金属と3成分以上の系を形成するとともに、この系の共融点が $1200\sim1600^{\circ}\text{C}$ となるものであればよく、具体例としてAl、Ti、Fe等を挙げることができる。更に、3成分以上の系の具体例としてMg-Al-Si、Sr-Al-Si、Ba-Al-Si、Ca-Al-Si、又はCa-Mg-Si系等を挙げることができる。また、安価で入手容易であるとともに、濡れ性改善等の観点からは、前記アルカリ土類金属元素がカルシウム、及び／又はストロンチウムであることが好ましい。

更に、本発明においては、金属珪素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が5～50質量%であることが好ましい。金属珪素の含有率を前記数値範囲内とすることにより、金属珪素を含まない従前の炭化珪素質多孔体に比して、低温で焼成することができ、また、高気孔率、高熱伝導率等の特性が付与される。なお、5質量%未満である場合には、金属珪素の結合材としての性質が十分に発揮されず、隣接する炭化珪素粒子同士の金属珪素による結合が不十分となり、熱伝導率が低下するだけでなく、例えば、ハニカム構造のような薄壁の構造体を作製した場合、この構造を維持し得る強度を持たせることが困難となるために好ましくない。また、50質量%超である場合には、適切に炭化珪素粒子同士を結合し得る以上に金属珪素が存在することに起因して、得られる炭化珪素質多孔体が焼結により過度に収縮してしまい、気孔率低下、気孔径縮小等の弊害が発生する場合もあるために好ましくない。

一方、本発明に係るハニカム構造体は、上述してきた本発明の炭化珪素質多孔体から構成されていることを特徴としている。当該ハニカム構造体は、その構成材料である炭化珪素質多孔体の特性を反映し、優れた耐酸化性、耐酸性、耐パーティキュレート反応性、耐熱衝撃性を有している。更に、本発明のハニカム構造体は多孔質構造であるために、ディーゼルエンジンから排出されるパーティキュレートを捕集除去するためのDPFや、触媒担体等として高SV条件下で使用できる

次に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法について説明する。本発明の炭化珪素質多孔体を製造するにあたっては、まず、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合して調合粉を得る。または、形状をハニカム構造体とする場合には、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合及び混練し、成形用の坏土を得る。なお、炭化珪素粒子や金属珪素に用いる原料には、Fe、Alなどの微量の不純物を含有するケースがあるが、そのまま使用しても良く、薬品洗浄などの化学的な処理を施して精製したものを用いてもよい。また、ハニカム構造体をフィルターとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坏土の調合時に造孔剤を添加してもよい。

前記調合粉、又は坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、不活性ガスの減圧雰囲気下で本焼成を行うことにより、所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造する。即ち、本発明によれば減圧雰囲気下において焼成を行うために、図1に示すように、炭化珪素粒子1や金属珪素2の表面にあった SiO_2 等の酸化皮膜が揮発及び除去された炭化珪素質多孔体を得ることができる。

酸化皮膜は、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が低下する原因となるため、これを揮発・除去することによって、炭化珪素粒子と金属珪素との接触面積を増加させることが可能である。従って、強度や熱伝導率が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

なお、前述の減圧雰囲気とは、焼成することによって SiO_2 等の酸化皮膜が揮発・除去できる程度の減圧雰囲気であればよい。具体的には、0.1～10 hPaが好ましく、0.5～5 hPaが更に好ましい。0.1 hPa未満とすることは設備コスト的に困難であり、10 hPa超とすると、酸化皮膜の揮発が不十分となるために好ましくない。また、非酸化性雰囲気とするための不活性ガス種についても特に限定されるものではないが、入手・取り扱い容易性等の観点から、Arを用いることが好ましい。

次に、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法の別の実施形態を説明する。

即ち、前記調合粉、又は坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、水素を含有する還元雰囲気下で本焼成することによって、所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造する。

図3は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の更に別の例を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1や金属珪素2の表面にあった SiO_2 等の酸化皮膜を還元的に除去、即ち、 SiO_2 を Si に還元して新たな金属珪素（被還元金属珪素5）とする。従って、炭化珪素粒子1と金属珪素2との濡れ性が改善されるために、炭化珪素粒子1と金属珪素2との接触面積が増加し、強度や熱伝導率が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

なお、本発明において、焼成時の水素含有率は特に限定されるものではないが、焼成することによって SiO_2 等の酸化皮膜が還元的に除去できる程度の水素含有率であればよい。具体的には、0.5～10体積％が好ましく、1～4体積％が更に好ましい。0.5体積％未満では、酸化皮膜の還元的な除去が不十分であり、10体積％超とすることは、水素ガスの取り扱いが困難となるために好ましくない。

また、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法の更に別の実施形態を説明する。即ち、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとともに、金属元素又はその金属元素を含む化合物を添加して混合して調合粉を得る。この調合粉又は坏土を、ハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、非酸化雰囲気下で本焼成することによって、所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造する。

即ち、本発明によれば、炭化珪素粒子等の原料に金属元素、又はその金属元素を含む化合物を添加するために、酸化皮膜の組成と状態が変化する。従って、図3に示すように、炭化珪素粒子1と金属珪素2の表面は珪酸塩化合物相4によって被覆されるために、炭化珪素粒子1と金属珪素2との濡れ性が改善され、強度や熱伝導率が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

ここで、本発明において炭化珪素粒子等の原料に金属元素、又はその金属元素を含む化合物を添加した場合の効果について説明する。炭化珪素粒子等の表面にある酸化皮膜は、焼成時に炭化珪素粒子と金属珪素の界面からそれぞれの表面に移動する。このとき、酸化皮膜、即ち SiO_2 は金属元素と反応して $\text{MO}-$ ($\text{M}_1\text{O}-$ 、 $\text{M}_2\text{O}-$ 、 \dots) SiO_2 系 (M 、 M_1 、 M_2 、 \dots は一種以上の金属元素を示す。)の化合物を形成し、 SiO_2 とは異なる相として結晶質、又はガラス状態(非晶質)で固定化される。その結果、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が向上することとなる。

なお、前記金属元素は、 SiO_2 との共融点が $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $1300\sim 1550^\circ\text{C}$ であることが更に好ましく、 $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。 1200°C 未満である場合には、 $\text{MO}-$ ($\text{M}_1\text{O}-$ 、 $\text{M}_2\text{O}-$ 、 \dots) SiO_2 系の融液が金属珪素が溶融する焼成温度付近で残存せず、焼成時に前述の濡れ性の改善、及び接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。一方、 1600°C 超である場合には、焼成時に MO (M_1O 、 M_2O 、 \dots)と SiO_2 との反応が十分に進まず、前述の濡れ性の改善、及び接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。

金属元素、金属元素を含む化合物の形態については特に限定されるものではなく、粉末でも溶液でもよい。更に、当該金属元素としては、アルカリ土類金属元素を用いることが好ましく、アルカリ土類金属元素としては、特にカルシウム、及び/又はストロンチウムを用いることが、更なる濡れ性の改善、及び、接触面積拡大効果の発揮を図るために好ましい。また、カルシウムは取り扱いや入手が容易である点においても好ましい。

金属元素を含む化合物としては、金属元素のフッ化物、炭化物、塩化物、珪化物、炭酸塩、水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩を単独で、又はこれらの混合物を用いることができる。更に、前述の無機酸塩としては珪酸塩、具体的にはコーディエライト ($\text{Mg}-\text{Al}$ 珪酸塩)、アノーサイト ($\text{Ca}-\text{Al}$ 珪酸塩)を用いることが好ましい。これらの化合物は安価で入手が容易であるとともに、得られる炭化珪素質多孔体を、より高気孔率、高強度とし、且つ、その熱伝導率を

はじめとする熱的特性を任意に調整することができるために好ましい。なお、大気中で安定であるとともに、焼成過程で有毒ガス等が発生しないものが好ましいことはいうまでもなく、炭酸塩、酸化物又は水酸化物も好ましい。

なお、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、仮焼は金属珪素が熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150～700℃程度の所定の温度で一旦保持しても良く、また、所定温度域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でも良く、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしても良く、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

耐火性粒子が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、金属珪素のみで結合された組織を得るためには、1410℃以上で本焼成することが好ましく、珪酸塩化合物相によっても結合された組織を得るためには、1300℃以上で本焼成することが好ましい。また、最適な焼成温度は組織の微構造や特性値からも決定される。ただし、1600℃を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、本焼成の温度は1300～1600℃が適当であり、1350～1550℃が好ましい。

なお、前記の特開平6-182228号公報に示される再結晶法を用いた製造方法によれば、炭化珪素粒子同士で結合した構造を有するために高い熱伝導率の焼結体得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結するので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素質多孔体を得るためには少なくとも1800℃以上、通常は2000℃以上の高温で焼成する必要がある。

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実

施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

平均粒径 $32.6\ \mu\text{m}$ の SiC 原料粉末と、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の Si 粉末とを、質量比で 80 : 20 の組成となるように配合し、この粉末 100 質量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルロース 6 質量部、界面活性剤 2.5 質量部、及び水 24 質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出成形機にて外径 45 mm、長さ 120 mm、隔壁厚さ 0.43 mm、セル密度 100 セル/平方インチ ($16\ \text{セル}/\text{cm}^2$) のハニカム形状に成形した。

このハニカム成形体を低酸素雰囲気、 550°C で 3 時間、脱脂のための仮焼を行った後、 $2\ \text{hPa}$ の Ar 雰囲気において 1450°C で 2 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図 5 に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。なお、図中、灰色部分が炭化珪素質粒子、白色部分が金属珪素、黒色部分が気孔である。以下、顕微鏡写真に関しては同様である。

(実施例 2)

仮焼までは前記実施例 1 と同様に行った。得られた仮焼体を、4 % の水素を含んだ Ar 雰囲気において 1450°C で 2 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図 6 に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。

(実施例 3)

平均粒径 $32.6\ \mu\text{m}$ の SiC 原料粉末と、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の Si 粉末とを、質量比で 80 : 20 の組成となるように配合し、この粉末 100 質量部に対して炭酸カルシウムを 1 質量% (カルシウム換算で 0.4 質量%) 添加し、混合した。更に、この粉末 100 質量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルロース 6 質量部、界面活性剤 2.5 質量部、及び水 24 質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出成形機にて外径 45 mm、長さ 120 mm、隔壁厚さ 0.43 mm、セル密度 100 セル/平方インチ (

16セル/cm²)のハニカム形状に成形した。

このハニカム成形体を低酸素雰囲気、550℃で3時間、脱脂のための仮焼を行った後、Ar雰囲気において1450℃で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図7に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。

(実施例4)

炭酸カルシウムを1質量% (カルシウム換算で0.4質量%) 添加することに代えて、炭酸ストロンチウムを1質量% (ストロンチウム換算で0.6質量%) 添加すること以外は、前記実施例3と同様の方法により、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。

○ (実施例5)

SiC原料粉末と、Si粉末とを質量比で80:20の組成となるように配合することに代えて、SiC原料粉末、Si粉末、及びコーディエライト (Mg-Al珪酸塩) 粉末を、質量比で80:10:10の組成となるように配合すること以外は、前記実施例3と同様の方法により、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。

(比較例1)

仮焼までは前記実施例1と同様に行った。得られた仮焼体を、常圧、Ar雰囲気において1450℃で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図8に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。

(物理特性試験)

上記実施例1～3、及び比較例1において作製した各炭化珪素質多孔体について、水銀圧入法にて平均気孔径を測定し、アルキメデス法により気孔率を測定した。また、所定の試験片を切り出し、室温条件下において材料試験機を用いた3点曲げ試験を行い、強度を測定した。更に、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を測定した。結果を表1に示す。

(表 1)

	平均気孔径 (μm)	気孔率 (%)	強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 1	15	53	13	21
実施例 2	15	51	19	17
実施例 3	14	50	23	16
実施例 4	13	49	27	16
実施例 5	15	48	34	8
比較例 1	7	42	11	14

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 5 の本発明に係る炭化珪素質多孔体は、比較例 1 の炭化珪素質多孔体に比して平均気孔径が大きく、また、高気孔率である。更に、実施例 1 ～ 4 の炭化珪素質多孔体は、強度・熱伝導率ともに比較例 1 に比して高いために耐熱衝撃性に優れているものであり、本発明の優れた効果を確認することができた。

一方、実施例 5 の炭化珪素質多孔体は、実施例 1 ～ 4 の炭化珪素質多孔体と同等の平均細孔径、気孔率、及び強度でありながらも、熱伝導率が低いものであることが判る。即ち、実施例 5 の炭化珪素質多孔体は Mg-Al 珪酸塩であるコーディエライトを含むことに起因して、その熱伝導率が低下したものと考えられる。従って、使用する材料、及びその組成を調整することにより、得られる炭化珪素質多孔体の細孔特性（平均細孔径、気孔率等）、機械的特性（強度等）、及び熱的特性（熱伝導率等）を、用途に応じて適宜制御することが可能であることが判明した。

また、実施例 1 ～ 3 の本発明に係る炭化珪素質多孔体は、図 5 ～ 7 に示すように、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鋭角であり、接触面積が広い。更に、ドメイン同士の間隙によって気孔が形成されており、図 8 に示すような、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鈍角である場合に比して、気孔が大径化されていることを確認することができた。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の炭化珪素質多孔体、及びハニカム構造体は、炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。また、所定の微細構造を有しているために、高気孔率、高熱伝導率、及び、高強度といった特性を有する炭化珪素質多孔体であり、例えばDPFに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したパティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な発熱を生ずることがなく、更に、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できる。

更に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、所定の工程及び条件によって、高気孔率、高熱伝導率であり、且つ、強度向上のなされた炭化珪素質多孔体を安価に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、
該炭化珪素質多孔体の平均気孔径が、該炭化珪素粒子の平均粒子径の0.25倍以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。
2. 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、
該炭化珪素粒子と該金属珪素との接触角が鋭角であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。
3. 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、
一の該金属珪素に対して、四以上の該炭化珪素粒子が接触することにより形成された多数の二次組織粒子が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されていることを特徴とする炭化珪素質多孔体。
4. 一の該二次組織粒子に含まれる該炭化珪素粒子の個数が、該炭化珪素質多孔体に含まれる該炭化珪素粒子の個数の30%以上である請求項3に記載の炭化珪素質多孔体。
5. 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、
該炭化珪素粒子と該金属珪素との界面面積が、該界面面積と、該金属珪素の表面積とを合わせた面積の50%以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。
6. 該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面又は周辺に、非晶質又は結晶質の珪酸塩化合物相を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。
7. 該炭化珪素粒子どうしが、該金属珪素及び／又は該珪酸塩化合物相により結合している請求項6に記載の炭化珪素質多孔体。
8. 該珪酸塩化合物相は、珪素以外の一種以上の金属元素と二酸化珪素とを含む

むものであり、一種以上の該金属元素と、該二酸化珪素との共融点が1200～1600℃である請求項6又は7に記載の炭化珪素質多孔体。

9. 該珪酸塩化合物相は、珪素以外の一種以上の金属元素と二酸化珪素とを含むものであり、一種以上の該金属元素の、該炭化珪素粒子と該金属珪素との合計に対する含有率が0.1～10質量%である請求項6～8のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。

10. 一種以上の該金属元素のうち、少なくとも一種がアルカリ土類金属元素である請求項8又は9に記載の炭化珪素質多孔体。

11. 一種以上の該金属元素として、アルカリ土類金属元素以外の金属元素を更に含有する請求項10に記載の炭化珪素質多孔体。

12. 該アルカリ土類金属元素がカルシウム、及び／又はストロンチウムである請求項10又は11に記載の炭化珪素質多孔体。

13. 該金属珪素の、該炭化珪素粒子と該金属珪素との合計に対する含有率が5～50質量%である請求項1～12のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。

14. 請求項1～13のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体。

15. 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の該有機バインダーを除去した後、減圧雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

16. 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の該有機バインダーを除去した後、水素を含有する還元雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

17. 炭化珪素粒子原料に、金属元素又は該金属元素を含む化合物、金属珪素、及び有機バインダーを添加し、混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の該有機バインダーを除去した後、

非酸化雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

18. 二酸化珪素との共融点が1200～1600℃である該金属元素を用いる請求項17に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

19. 該金属元素としてアルカリ土類金属元素を用いる請求項17又は18に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

20. 該アルカリ土類金属元素としてカルシウム、及び／又はストロンチウムを用いる請求項19に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

21. 該金属元素を含む化合物としてフッ化物、炭化物、塩化物、珪化物、炭酸塩、水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を用いる請求項17～20のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

22. 該無機酸塩として珪酸塩を用いる請求項21に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

23. 該坯土をハニカム形状に成形する請求項15～22のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

24. 1300～1600℃の温度範囲で本焼成する請求項15～23のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

1/5

図1

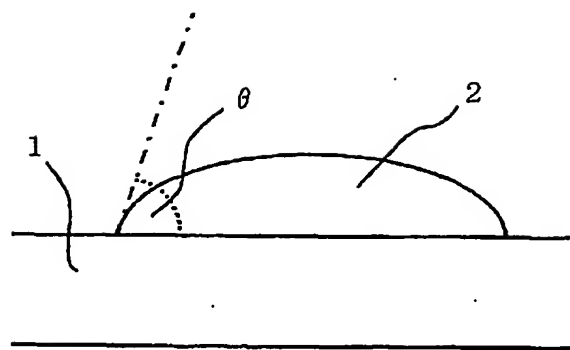
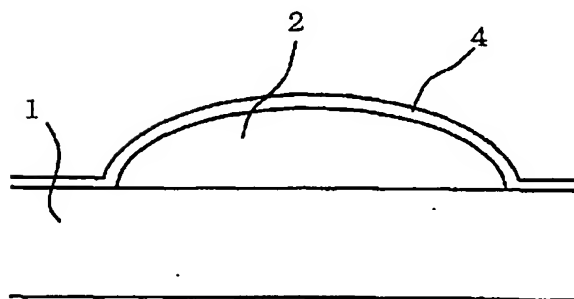


図2



2/5

図3

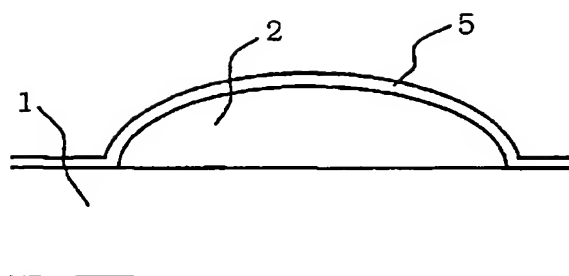
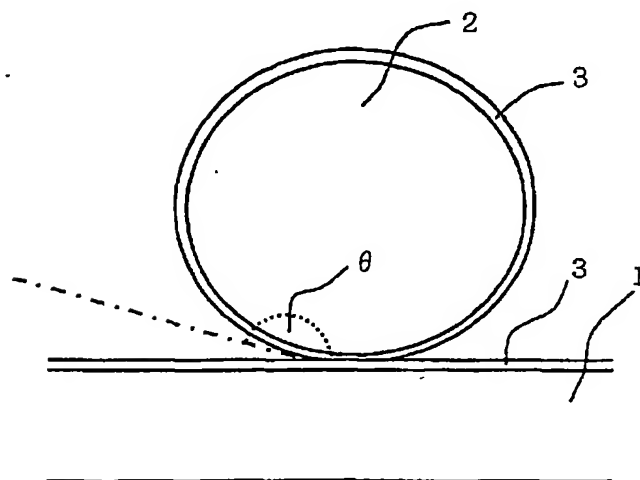


図4



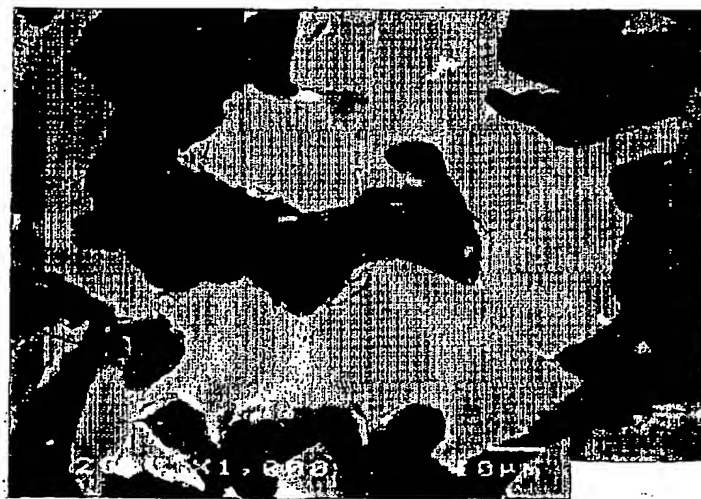
3/5

BEST AVAILABLE COPY

図5



図6



4/5

BEST AVAILABLE COPY

図7

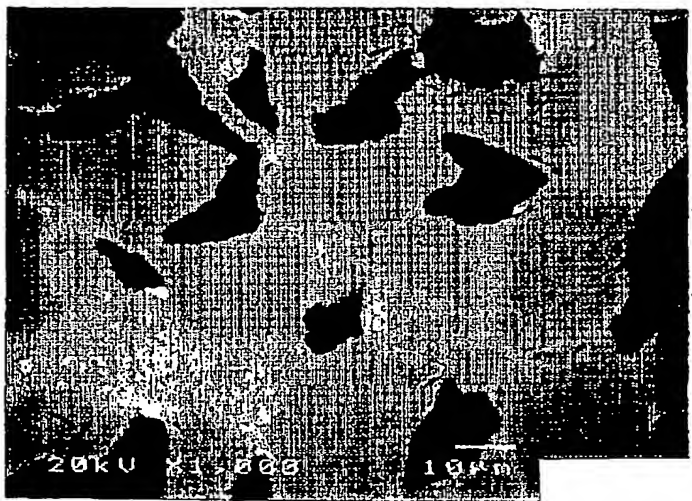


図8

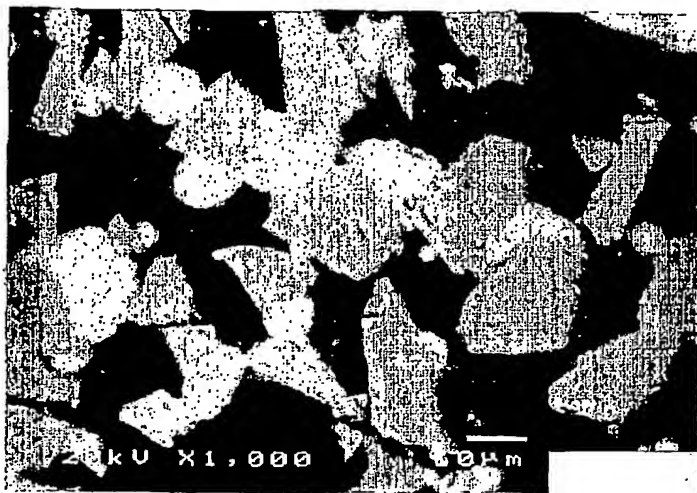


図9(a)

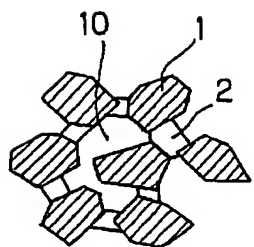


図9(b)

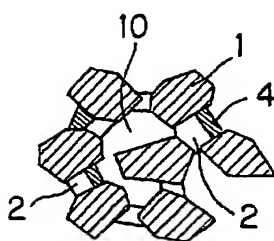
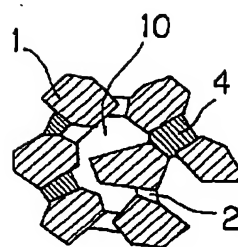


図9(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00-38/10, 35/565-35/577

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-17227 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims (Family: none)	1-24
Y	JP 52-154816 A (The Foundation: The Research Institute for Special Inorganic Materials), 22 December, 1977 (22.12.77), Claims (Family: none)	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 June, 2002 (24.06.02)

Date of mailing of the international search report
09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/02970

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C04B38/00, 35/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B38/00~38/10, 35/565~35/577

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-17227 A (工業技術院長) 1993. 01. 26 クレーム (ファミリーなし)	1~24
Y	JP 52-154816 A (財団法人特殊無機材料研究所) 1 977. 12. 22クレーム (ファミリーなし)	1~24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 06. 02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
米田 健志

4T 8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465